

Nonmedical & Defree

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI
(c)1996 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008327356 WPI Acc No: 90-214357/28

XRAM Acc No: C90-092714

XRPX Acc No: N90-166522

Optical fibre matrix having fluorine doped in core and clad - obtd. by heating porous body in chlorine and inert gas, exposing to chlorine, inert gas and fluorine at lower temp. etc.

Index Terms: OPTICAL FIBRE MATRIX FLUORINE DOPE CORE CLAD; OBTAIN HEAT POROUS BODY CHLORINE INERT GAS EXPOSE CHLORINE INERT GAS FLUORINE LOWER TEMPERATURE

Patent Assignee: (FURU) FURUKAWA ELECTRIC CO

Number of Patents: 001

Patent Family:

CC Number	Kind	Date	Week
JP 2145448	A	900604	9028

 (Basic)

Reference 14

Priority Data (CC No Date): JP 88297942 (881125)

Abstract (Basic): JP 2145448

Optical fibre matrix is made by heating a porous body for optical fibres mainly contg. silica glass fines in atmos. contg. at least Cl₂ and inert gas at temps. at which the porous body does not completely vitrify, for dehydration, exposing it to atmos. at temps. lower than the dehydration temp. in atoms. contg. at least Cl₂, inert gas and fluorine gas, for doping F into the porous body, followed by heating it in atmos. contg. at least Cl₂ and inert gas, to transparent glass.

USE - For optical fibre matrix for obtg. optical fibre having doped F into both the core and the clad. @ (4pp Dwg. no 0/2)@

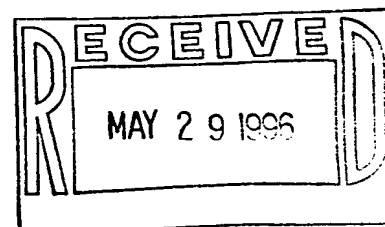
File Segment: CPI; EPI

Derwent Class: L01; V07; L03; P81;

Int Pat Class: C03B-037/01; G02B-006/00

Manual Codes (CPI/A-N): L01-F03F1

Manual Codes (EPI/S-X): V07-F01A2; V07-F01A3



[Ref. 14]

[51]

A process for producing an optical fiber matrix, comprising the steps of:

i) heating and dehydrating a porous material for optical fibers, which contains fine quartz glass particles as the primary constituent, in an atmosphere, which contains at least chlorine and an inert gas, and at a temperature, at which the porous material for optical fibers does not vitrify perfectly,

ii) exposing the porous material for optical fibers to an atmosphere, which has a temperature lower than the dehydration treatment temperature and contains at least chlorine, an inert gas, and a fluoride gas, the porous material for optical fibers being thereby doped with fluorine, and

iii) heating the porous material for optical fibers in an atmosphere, which contains at least chlorine and an inert gas, the porous material for optical fibers being thereby vitrified into a transparent glass.

[52]

This invention relates to a process for producing an optical fiber matrix for use in obtaining the so-called entirely fluorine-doped optical fibers, in which both the core and the cladding are doped with fluorine.

[53]

In view of the above circumstances, the object of the present invention is to produce an entirely fluorine-doped optical fiber at a low cost by reducing the amount of an fluorine gas used.

[54]

In conventional processes, during the steps for dehydrating and vitrifying a porous material for optical fibers, which has been obtained with the VAD technique, into a transparent glass in a heating furnace, an atmosphere containing a fluoride gas is formed in the heating furnace, the porous material for optical fibers is exposed to the atmosphere, and the matrix is thereby doped with fluorine. However, with the conventional processes, as described above, a small amount of fluorine, which corresponds to a Δ value of at most 0.07%, could not be uniformly doped in the matrix. Therefore, the inventors repeated various experiments and found a technique for doping a small amount of fluorine corresponding to a Δ value of 0.02%. The process in accordance with the present invention will hereinbelow be described in detail.

Firstly, a porous material for optical fibers, which was constituted of fine quartz glass particles, was obtained with the VAD technique. The porous material for optical fibers was then moved down at a speed of 150mm/hr in a heating furnace, which had a maximum temperature region of 1,100°C, while 50 liters/min of He and 0.5 liter/min of Cl₂

were being introduced into the heating furnace. After the entire length of the porous material for optical fibers had passed through the maximum temperature region of $1,100^{\circ}\text{C}$, the porous material for optical fibers was moved up. In this manner, dehydration treatment of the porous material for optical fibers was carried out. It was expected that sintering would partially occur in the porous material for optical fibers. However, no change in the appearance was found.

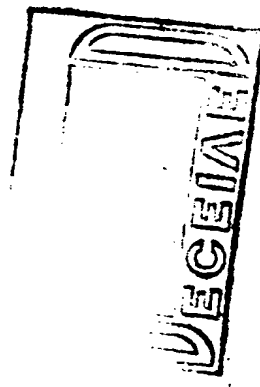
Thereafter, the temperature of the maximum temperature region of the furnace was decreased to 900°C , and the porous material for optical fibers was moved down at a speed of 450mm/hr in the furnace, while 50 liters/min of He, 0.5 liter/min of Cl_2 , and 0.03 liter/min of SiF_4 were being introduced into the furnace. The porous material for optical fibers was thus passed through the maximum temperature region of 900°C and was then moved up. Finally, the temperature of the maximum temperature region of the furnace was increased to $1,430^{\circ}\text{C}$, and the porous material for optical fibers was moved down at a speed of 100mm/hr in the furnace, while 50 liters/min of He and 0.5 liter/min of Cl_2 were being introduced into the furnace. The entire area of the porous material for optical fibers was thus vitrified into a transparent glass.

The Δ value of the thus obtained transparent glass matrix was measured with a preform analyzer and was found to be equal to 0.02% . Also, it was found that fluorine was uniformly doped in the radial direction.

Thereafter, the transparent glass matrix was stretched such that its outer diameter might become equal to 15mm. Fine quartz glass particles were then deposited on the matrix. Thereafter, the matrix was moved down at a speed of 450mm/hr in the furnace, which had the maximum temperature region of 1,000°C, while 50 liters/min of He and 0.5 liter/min of Cl₂ were being introduced into the furnace. The matrix was thus dehydrated and was then moved up. Thereafter, the temperature of the maximum temperature region of the furnace was increased to 1,350°C, and the matrix was passed through the maximum temperature region at a speed of 150mm/hr, while 13.5 liters/min of He, 0.15 liter/min of Cl₂, and 1.5 liters/min of SiF₄ were being introduced into the furnace. In this manner, a transparent fluorine-doped cladding was formed. The measurement of the Δ value of the cladding carried out with a preform analyzer revealed that the cladding contained fluorine in an amount corresponding to a Δ value of 0.37%. The same procedure as that of the cladding synthesis was further repeated two times, and a cladding having a desired thickness was obtained. At this time, the core:cladding ratio was equal to 1:12.5. Finally, the matrix was drawn, and an entirely fluorine-doped type of single-mode optical fiber was thereby obtained, which had an outer diameter of 125μm (outer diameter of ultra-violet curing resin covering: 250μm).

[55]

In the aforesaid example, the optical fiber does not contain GeO_2 and P_2O_3 , which are ordinarily employed as dopants for optical fibers. However, even if the optical fiber contains such dopants in a proportion of approximately 0 to 0.1 mol%, approximately the same effects can be expected from the entirely fluorine-doped optical fiber, in which the core and the cladding are doped with fluorine.



⑫ 公開特許公報(A) 平2-145448

⑬ Int. Cl.⁴C 03 B 37/014
G 02 B 6/00

識別記号

3 5 6 Z
A

庁内整理番号

8821-4G
7036-2H

⑭ 公開 平成2年(1990)6月4日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 光ファイバ母材の製造方法

⑯ 特 願 昭63-297942

⑰ 出 願 昭63(1988)11月25日

⑱ 発 明 者 飯 野

頭

千葉県市原市八幡海岸通6 古河電気工業株式会社千葉事業所内

⑲ 発 明 者 桑 原 正 英

千葉県市原市八幡海岸通6 古河電気工業株式会社千葉事業所内

⑳ 出 願 人 古河電気工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

明 細 書

1. 発明の名称 光ファイバ母材の製造方法

2. 特許請求の範囲

石英ガラス微粒子を主成分とする光ファイバ用多孔質体を、少なくとも塩素と不活性ガスとを含む雰囲気中で、かつ前記光ファイバ用多孔質体が完全にガラス化しない温度にて加熱して脱水処理を施した後、前記脱水処理温度より低く、かつ少なくとも塩素と不活性ガスとフッ化物ガスとを含む雰囲気中に晒して前記光ファイバ用多孔質体内にフッ素をドーブし、しかる後少なくとも塩素と不活性ガスとを含む雰囲気中で加熱して透明ガラス化することを特徴とする光ファイバ母材の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明は、コア及びクラッド両方にフッ素をドーブした、いわゆる全フッ素ドーブ光ファイバを得るための光ファイバ母材の製法に関するものである。

(従来技術)

今日、光ファイバシステムの応用分野は非常に多岐にわたっており、それに伴い光ファイバの特性、具体的には光ファイバの損失量や強度に対する要求も益々多岐にわたり、また厳しいものになってきている。

ところで低損失の光ファイバが最も求められている海底ケーブルの分野では、今日単一モード光ファイバが使用され、該単一モード光ファイバにおいては急速な低損失化が進んでいる。

この代表的なものとして従来、例えばコア/クラッドの組成が各々 $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2/\text{SiO}_2$ で $\Delta=0.3\%$ のものが主流であったが、最近ではこれに代わってより低損失な $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2\text{-F}$ で $\Delta=0.3\%$ の、いわゆるフッ素ドーブ光ファイバが導入されようとしている。ここで Δ はコアとクラッド間の屈折率差を示している。

さらにまた前記フッ素ドーブ光ファイバの一步進んだものとしてクラッドのみならずコアにもフッ素をドーブした、いわゆる全フッ素ドーブ単一

モード光ファイバの導入も検討されている。これは第1図に示す如く、コア1、クラッド2が共にフッ素を含有し、その結果両者共通常、純粋石英ガラスの屈折率よりも低い屈折率になっているものである。

ところでコアにもフッ素をドーブする全フッ素ドーブの単一モード光ファイバでは、通常コアへのフッ素ドーブ量は純粋石英ガラスの屈折率に比してみると Δn 0.07%程度であって、これよりも微量のフッ素ドーブ技術は未だ確立されていない。この場合単一モード光ファイバとするにはコアとクラッドの屈折率差 Δn を0.30%以上とる必要があるから、必然的にクラッドの Δn は0.37%以上にすることが必要になり、結果としてフッ素の使用量が増大し、コスト高になるという問題があった。より具体的に説明すると、フッ素のドーブ量は第2図に示すようにフッ化物ガス分圧の1/4乗に比例するため、例えば Δn を0.32から0.37に上げようすると、ドーブガスとしてよく使用されるSiF₄等のフッ化物ガスの使用量が2倍も多く必要

3

含む雰囲気中で加熱して透明ガラス化することを特徴とするものである。

(発明の実施例)

従来はVAD法にて製造した光ファイバ用多孔質体を加熱炉中で脱水処理し、透明ガラス化する過程で、前記加熱炉内をフッ化物ガスを含む雰囲気中にせしめ、この雰囲気内に前記光ファイバ用多孔質体を晒すことで母材中にフッ素をドーブしていた。しかしながらこの方法では前述の如く Δn 0.07%以下の微量を母材内に均一にドーブすることができなかった。そこで本発明者は種々の実験を繰り返した後、 Δn 0.02%という微量のフッ素ドーブ技術を確立した。以下にその方法を詳細に説明する。

まずVAD法により石英ガラス微粒子からなる光ファイバ用多孔質体を得、これを最高温度部が1100℃の加熱炉中で、He 50 ℓ/分、Cl₂ 0.5 ℓ/分を流しながら150mm/時の速度で引き下げ、前記最高温度部1100℃の部分を通じたところで引き上げた。これにより光ファイバ用多孔質

になる。

そこでこの問題を解決すべく、コアへのフッ素ドーブ量をより少ない値に制御できる技術を確立し、もってクラッドへのフッ素ドーブ量をも減らすことのできるフッ素ドーブ技術の改良が待たれていた。

(発明の目的)

前記問題に鑑み本発明の目的は、フッ素ガスの使用量を減らし、より低コストの全フッ素ドーブ光ファイバを製造することにある。

(発明の構成)

前記目的を達成すべく本発明は、石英ガラス微粒子を主成分とする光ファイバ用多孔質体を、少なくとも塩素と不活性ガスとを含む雰囲気中で、かつ前記光ファイバ用多孔質体が完全にガラス化しない温度にて加熱して脱水処理を施した後、前記脱水処理温度より低く、かつ少なくとも塩素と不活性ガスとフッ化物ガスとを含む雰囲気中に晒して前記光ファイバ用多孔質体内にフッ素をドーブし、しかる後少なくとも塩素と不活性ガスとを

4

体の脱水処理が行われたが、光ファイバ用多孔質体は一部焼結が起こると予想されるが、外觀上の変化はほとんど認められなかった。

次に、炉の最高温度部を900℃に下げ、He 50 ℓ/分、Cl₂ 0.5 ℓ/分、SiF₄を0.03 ℓ/分流しながら450mm/時の速度で引き下げ、前記最高温度部900℃の部分を通させた。しかる後この母材を引き上げ、最後に炉の最高温度部を1430℃に上げ、He 50 ℓ/分、Cl₂ 0.5 ℓ/分を流しながら100mm/時の速度で引き下げ、全体を透明ガラス化せしめた。

このようにして得られた透明ガラス母材の Δn をプリフォームアナライザーで測定したら、その値は0.02%であり、しかもフッ素がその径方向に均一にドーブされていることが判った。

次にこの透明ガラス母材を外径が15mmになるように延伸し、その上に石英ガラス微粒子を堆積せしめ、しかる後これを最高温度部を1000℃にした炉中で、He 50 ℓ/分、Cl₂ 0.5 ℓ/分を流しながら450mm/時の速度で引き下げて脱水処理を施し

5

6

た後引き上げた。続いて炉の最高温度部を1350℃に上げた状態で SiF_4 13.5 g/分、 Cl_2 0.15 g/分、 SiF_4 を1.5 g/分流しながら150mm/時の速度で前記最高温度部を通過させ、透明なフッ素ドーブクラッドを得た。このクラッド部の Δ は前述同様によりプリフォームアナライザーで測定したら0.37%に相当するフッ素を含有していることが判った。このクラッド合成と同様な方法を更に2回繰り返して所望の厚さのクラッドを得た。このときのコア/クラッド比は1/12.5になっていた。最後にこの母材を線引して外径125 μm (紫外線硬化型樹脂被覆外径250 μm)の全フッ素ドーブ型の単一モード光ファイバを得た。この光ファイバをNo. 1とする。

次に比較のため従来方法による全フッ素ドーブ型の単一モード光ファイバを作った。この条件を以下に示す。

まず前述した本発明の方法のものと同様にVAD法により石英ガラス微粒子からなる光ファイバ用多孔質体を得、これを最高温度部が900℃の加

熱炉中で、 SiF_4 50 g/分、 Cl_2 0.5 g/分、 SiF_4 0.03 g/分を流しながら200mm/時の速度で引き下げ、前記最高温度部900℃の部分で全長が通過したところで引き上げた。次に炉の最高温度部を1480℃に上げ、 SiF_4 50 g/分、 Cl_2 0.5 g/分を流しながら200mm/時の速度で引き下げた。得られた透明ガラス母材の Δ をプリフォームアナライザーにより測定したら0.075%であった。

この透明ガラス母材を外径が15mmになるように延伸し、その上に石英ガラス微粒子を堆積せしめた。しかる後これを最高温度部を1000℃にした炉中で、 SiF_4 50 g/分、 Cl_2 0.5 g/分を流しながら450mm/時の速度で引き下げて脱水処理を施した後引き上げた。続いて炉の最高温度部を1350℃に上げた状態で SiF_4 13.5 g/分、 Cl_2 0.15 g/分、 SiF_4 を2.9 g/分流しながら150mm/時の速度で前記最高温度部を通過させ、透明なフッ素ドーブクラッドを得た。このクラッド部の Δ は前述同様によりプリフォームアナライザーで測定したところ0.425%に相当するフッ素を含有していることが

8

判った。このクラッド合成と同様な方法を更に2回繰り返して所望の厚さのクラッドを得た。このときのコア/クラッド比は1/12.5になっていた。最後にこの母材を線引して外径125 μm (紫外線硬化型樹脂被覆外径250 μm)の全フッ素ドーブ型の単一モード光ファイバを得た。この光ファイバをNo. 2とする。

前記光ファイバNo. 1、No. 2の伝送損失(dB/km)をOH基の影響の現れる1.39 μm 、及び通常の使用波長帯域である1.3 μm 、1.55 μm の各波長で測定した。その結果を表-1に示す。

表-1

光ファイバNo	OH基	1.3 μm	1.55 μm
No. 1	0.72	0.309	0.183
No. 2	0.72	0.310	0.182

この表-1が示すように光ファイバNo. 1及びNo. 2の伝送損失値はほとんど差がない。

尚、前述したようにNo. 1の光ファイバのコアの Δ は0.02%、クラッドの Δ は0.37%であるからコア-クラッドの屈折率差 Δ は0.35%であり、

一方No. 2の光ファイバのコアの Δ は0.075%、クラッドの Δ は0.425%、よって両者の屈折率差 Δ もNo. 1と同様0.35%である。

一般に単一モード光ファイバの場合、コア部の断面積はクラッド部の断面積の約1/200である。従ってクラッド部の合成価格で単一モード光ファイバの価格が決定されると言っても過言ではない。因みに、前記No. 1の光ファイバを得るために消費した SiF_4 の量は、No. 2の光ファイバを得るために消費した SiF_4 の約1/2であった。一般に SiF_4 は非常に高価なガスであるため、この差は非常に大きく、計算したところNo. 1の光ファイバはNo. 2の光ファイバの約1/2であることが判った。

ここで前記実施例ではフッ化物ガスとして SiF_4 の例のみ述べているが、他のフッ化物ガスでも同様である。

また前述した実施例では通常光ファイバ用のドーパントとして使用される GeO_2 や P_2O_5 を全く含まないもののみ示したが、これらのドーパントが0~0.1mol%程度含まれている光ファイバであって

もコア及びクラッドにフッ素をドーピングする全フッ素ドーピング光ファイバであればほぼ同様の効果が期待できる。

また同様に本実施例では単一モード光ファイバについてのみ述べているが、この技術が他の光ファイバ、すなわちマルチモード光ファイバにも応用できることは言うまでもない。

(発明の効果)

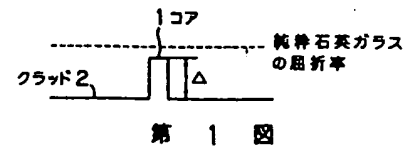
前述の如く本発明によれば、全フッ素ドーピング光ファイバを製造するに際し、高価なフッ化物ガスの使用を低減でき、もって低コストの全フッ素ドーピング光ファイバを得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

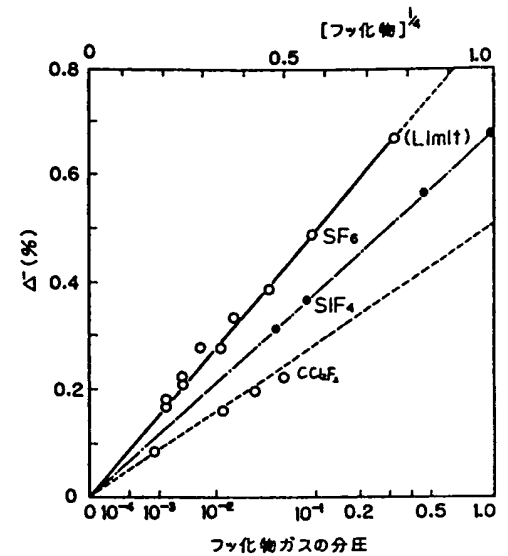
第1図はフッ化物ガスの分圧と Δ の関係を示すグラフ、第2図は一般的な全フッ素ドーピング光ファイバの一例の屈折率分布を示す図である。

1～コア 2～クラッド

特許出願人 古河電気工業株式会社



第 1 図



第 2 図